

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

PAT-NO: JP356026365A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56026365 A

TITLE: NEGATIVE PLATE FOR ALKALINE  
BATTERY

PUBN-DATE: March 13, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YASUDA, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

N/A

APPL-NO: JP54101925

APPL-DATE: August 9, 1979

INT-CL (IPC): H01M004/62, H01M004/24

US-CL-CURRENT: 429/217

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the mechanical strength of a negative plate for an alkaline battery and enhance the utilization rate of an active material and life performance, by employing a mixture of either polyethylene powder or polystyrene powder and a fluorine resin powder which are mixed in a specified proportion as a binder.

CONSTITUTION: The active powder of either cadmium oxide or cadmium hydroxide is mixed with a binder. After polyethylene glycol or the like is added to the mixture to make a paste, a porous drilled steel-plate or the like is filled with the paste to obtain a negative plate. The binder in such a case is a mixture of both/either polyethylene powder and/or polystyrene powder, and a fluorine-resin powder such as polytetrafluoroethylene powder or a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer powder. Here, the content of a fluoro-resin powder is 5~60wt% of the powder mixture, and the mixture powder is 7~30wt% of the active powder.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—26365

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 M 4/62

4/24

識別記号

庁内整理番号

6821—5H

2117—5H

⑬ 公開 昭和56年(1981)3月13日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ アルカリ電池用負極板

場町1番地日本電池株式会社内

⑯ 特 願 昭54—101925

⑰ 出 願 人 日本電池株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)8月9日

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬

⑲ 発 明 者 安田秀雄

場町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木彬

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池用負極板

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムを主体とする活物質粉末に対して、ポリエチレン粉末及びポリスチレン粉末のうち少なくとも一種の粉末とフツ緊樹脂、例えばポリテトラフロオロエチレン粉末、テトラフロオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン粉末との混合粉末を、7～30wt%含ませ、かつフツ緊樹脂粉末の含有量が混合粉末の5～60wt%になるようにしたことを特徴としたアルカリ電池用負極板。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ電池、例えばニッケル・カドミウム電池用カドミウム負極板に関するもので、その目的は放電性能及び寿命性能の良好な負極板を得ることにある。

アルカリ電池用のカドミウム負極板には、従来よりカーボニルニッケル粉末等のニッケル粉末を不活性雰囲気や水素などの還元性雰囲気において焼結することにより多孔体を作り、その中に活物質を保持させた焼結式極板と活物質を多孔性の金属ポケットで包むポケット式極板とがある。その他に酸化カドミウム等の活物質にニッケル等の導電材を加えたのち適当な結着剤を含む媒液、例えばカルボキシメチルセルローズやポリビニルアルコール等を溶解した水や有機溶媒例えばエチレングリコール等で混練してペースト状にした後、ニッケル網、エキスパンデッドニッケルあるいはニッケルメッキした穿孔基板に塗布するペースト式極板がある。

このペースト式極板の製造方法は従来の焼結式極板またはポケット式極板に比して、作業工程が簡略化できる為量産化に適しており製造コストが低くなるという利点がある反面、機械的な強度が弱く、寿命性能が劣るという欠点があつた。

そのため上述した結着剤だけでは充分でなく、他の結着剤例えばポリエチレン粉末、ポリスチレン粉末及びフッ素樹脂、例えばポリテトラフロオロエチレン等の合成樹脂粉末を加えて機械的な強度の向上が計られている。

しかしながらポリエチレン粉末やポリスチレン粉末を結着剤に用いた場合にはその量が多くなると機械的強度が大きくなるが逆に活物質層にひび割れが多くなり、活物質の利用率が低下し特に活物質粉末に対して10%以上になるとそのひび割れや利用率の低下が著しくなるのでそれ以上にこれらの粉末を添加することができないという欠点があった。一方フッ素樹脂例えばポリテトラフロオロエチレンの粉末を結着剤に用いた場合にはその量が多くなっても活物質の利用率の低下が少ないという利点がある反面、コストが高く機械的な強度もポリエチレン粉末やポリスチレン粉末を用いた場合ほど大きくはなく、さらにアルカリ水溶液中で充放電をおこな

### - 3 -

負極板はつぎのように製作した。CdO 粉末 60 部と  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  粉末 20 部と Cd 粉末 10 部とニッケル粉末 10 部とを混合して活物質粉末を作る。その活物質粉末に結着剤として上記の合成樹脂粉末の添加量を変えたものをさらに加えて混合する。この混合粉末 100 g に対してポリビニルアルコールを 1 wt% 溶解させたエチレングリコールを 30 ml 加えてよく混練してペースト状にする。つぎにこのペーストをニッケルメッキした多孔性の穿孔鋼板に塗布したのち  $180^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥する。その後厚みの調整をするためにローラーで加圧処理をおこなって厚みが 0.9 mm の負極板を製作した。

こうして得た負極板を対極にニッケル板、電解液に  $\text{N.D. 1.250}(20^\circ\text{C})$  の KOH 水溶液を用いて、 $20^\circ\text{C}$ 、0.1 CA で 20 時間充電したのち 0.2 CA で放電したときの活物質利用率と結着剤の添加量との関係を第 1 図に示す。第 1 図で (a)、(b)、(c) はそれぞれポリエチレン粉末、ポリスチレン

と活物質層表面にふくれやはがれが生じ、そのまゝ電池の負極板として用いると、活物質の脱落が生じ、ひいては電池の短絡の原因となるという欠点があった。本発明はこのような欠点を除去したもので結着剤としてポリエチレン粉末やポリスチレン粉末にフッ素樹脂例えばポリテトラフロオロエチレン粉末を入れた混合粉末を用いることを特徴とするもので、ひび割れがなく、しかも機械的強度が大きい上に活物質利用率が高く、さらに化成時にふくれやはがれの発生しない寿命性能の良好な負極板を提供するものである。

以下本発明の具体的な実施例とその効果について詳述する。

まず、本発明の効果を明らかにするために、ポリエチレン粉末、ポリスチレン粉末あるいはフッ素樹脂粉末としてのポリテトラフロオロエチレン粉末に關し、それぞれ添加量と活物質利用率との関係について述べる。

### - 4 -

粉末あるいはポリテトラフロオロエチレン粉末を用いた場合である。図からわかるようにポリエチレン粉末あるいはポリスチレン粉末を用いた場合にはその添加量が活物質の混合粉末に対して 10 wt% 以上になると、活物質利用率が著しく低下する。またポリエチレン粉末あるいはポリスチレン粉末ともその添加量が 10 wt% 以下の場合には極板を加工する際の切断工程において、その切断面にひび割れが生じ、また円筒形の電池に用いる場合にはセパレータを介して極板を巻く工程で活物質層のひび割れが生じて電池の短絡の一原因となっていた。

一方ポリテトラフロオロエチレン粉末を用いた場合においてはその添加量が 25 wt% になつても先のポリエチレン粉末やポリスチレン粉末の場合とは異なり活物質利用率が急激に低下することはない。しかし先に述べたようにその機械的強度がポリエチレン粉末やポリスチレン粉末を用いた場合ほど大きくはなく、切断時や巻き

工程においてひび割れや活物質の脱落が生じたり、アルカリ水溶液中で充放電をおこなうとふくれが生じるために実用的ではなかつた。

またポリテトラフロオロエチレン粉末以外のフッ素樹脂例えばテトラフロオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体粉末や三フッ化塩化エチレン粉末もほぼ同様な結果を得た。

そこでポリエチレン粉末あるいはポリスチレン粉末とフッ素樹脂粉末との混合粉末の割合を変えて先の場合と同様な負極板を製作して、機械的な強度や活物質利用率等を調べた。第2図にポリエチレン粉末とポリテトラフロオロエチレン粉末との混合粉末を活物質粉末の15wt%となるようにして、混合組成を種々変えた場合において、活物質利用率が75%を越え、活物質層にひび割れや水溶液中で充放電した場合に発生するふくれが認められなかつた範囲を斜線で示す。斜線の部分は混合粉末中に含まれるポリテトラフロオロエチレン量が5~60wt%の範囲

#### - 7 -

レン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体粉末等を用いても同様な結果を得ることができた。

以上述べたようにフッ素樹脂粉末を5~60wt%含むポリエチレン粉末あるいはポリスチレン粉末との混合物をCdOを主体とする活物質粉末に7~80wt%含んだ本発明によるペースト式負極板は、従来のようにポリエチレン粉末、ポリスチレン粉末あるいはフッ素樹脂粉末を単独に用いた場合よりも活物質利用率や機械的な強度がすぐれていることがわかつた。

つぎに本発明による負極板を用いた電池の性能を具体的な実施例によつて説明する。

#### 実施例1

CdO粉末60部とCd(OH)<sub>2</sub>粉末20部とCd粉末10部とニッケル粉末10部とを混合して活物質粉末を作る。つぎにポリテトラフロオロエチレン粉末を10wt%、ポリエチレン粉末90wt%からなる混合粉末を上記の活物質粉末に15wt%となるように加えて混合する。

であることがわかる。

図のAの部分では、活物質利用率が70%以下になりしかもひび割れが生じ、またBの部分では活物質利用率が75%以上になるが、充放電した場合にふくれが発生した。図2は混合粉末の量が活物質粉末に対して15wt%の場合についてのものであるが混合粉末の量を変えた同様の実験から活物質利用率が70%を越え、しかもひび割れやふくれが生じない負極板を作るためには結着剤の混合粉末の量は活物質粉末に対して7wt%以上で30wt%以下であることが必要であり、その混合粉末中に含まれるポリテトラフロオロエチレン粉末の量が5~60wt%の範囲であることが判明した。

以上は結着剤にポリエチレン粉末を用いた場合であるがポリエチレン粉末の代わりにポリスチレン粉末を用いても同様な結果を得た。

さらにフッ素樹脂粉末としてポリテトラフロオロエチレン粉末の代わりにテトラフロオロエチ

#### - 8 -

この粉末100gに対してポリビニルアルコールを1wt%溶解させたエチレングリコールを30ml加えて良く混練してペースト状にしたものをニッケルメッキした多孔性の穿孔銅板に塗布したのち180°Cで5分間乾燥する。その後加圧ローラーで厚みを調整し、厚みが0.9mmの本発明負極板を得た。

この負極板と正極板に焼結式水酸化ニッケル極板とセパレータにナイロン不織布と電解液に8.G 1.250(20°C)のKOH溶液とを用いて公称容量が1.65Ahの円筒型ニッケル・カドミウム電池(A)を製作した。

比較のために実施例1でポリエチレン粉末とポリテトラフロオロエチレン粉末との混合粉末を用いる代わりにポリエチレンのみを用いて製作した負極板を使用した電池(B)およびポリテトラフロオロエチレン粉末のみを用いて製作した負極板を使用した電池(C)を製作した。

$\frac{1}{30}$  CA でトリクル充電を2ヶ月おこなったのち1 CA で0.5 V まで放電するという充放電サイクル試験にかけたときに、内部短絡が生じた電池の個数を充放電サイクル数の範囲別に第1表に示す。

第1表 内部短絡が発生した電池の個数

サイクル数	1～12	13～24	25～36	37～48
電池の種類				
本発明による電池(A)	0	0	0	1
従来の電池 (B)	0	0	2	2
〃 (C)	0	2	8	4

表より本発明による電池(A)の内部短絡の発生する個数が従来の電池(B)および(C)よりも少なくまた内部短絡の発生し始めるサイクル数も多いことがわかる。さらに放電性能を調べるためにそれぞれの電池を、20°C、0.1 CA で16時間充電したのち、8 CA で放電したときの放電特性を第3図に示す。

図より本発明による負極板を用いた電池(A)は

— 11 —

が弱く活物質であるCdO がアルカリ溶液中でCd(OH)<sub>2</sub>に変化したり、充放電による体積変化等によつてふくれが発生してくる。ところが本発明のようにポリエチレン粉末やポリスチレン粉末にポリテトラフロオロエチレン等のフッ素樹脂粉末を混合させて用いると、ポリテトラフロオロエチレン等のフッ素樹脂粉末は延展性や粘着性があるために、混合時に活物質粉末とともにポリエチレン粉末やポリスチレン粉末粒子に付着するために、乾燥時におけるポリエチレン粉末やポリスチレン粉末粒子の溶融による活物質粒子表面の絶縁被膜が形成されにくくなる。その為に活物質利用率が向上するものと考えられる。またこの場合ポリエチレン粉末やポリスチレン粉末がフッ素樹脂粉末を介して溶融させるので、ポリエチレン粉末やポリスチレン粉末を単独に用いた場合よりも柔軟性に富むことになり、極板の機械的強度が大きく、寿命性能もよくなるものと考えられる。

従来の電池(B)および(C)よりも放電電圧特性が良く放電容量も多いことがわかる。

何故本発明による負極板を用いた電池の放電性能および寿命性能が従来の電池(B)よりも優れているのかは定かでないが、つぎのように考えることが出来る。

ポリエチレン粉末やポリスチレン粉末を単独に用いた場合にはペースト塗布後の乾燥温度が前者のものでは120°C、後者のものでは230°C付近になると粉末粒子が一部溶融してくるため機械的な強度が増加し、その強度は添加量が大きくなるに従つて大きくなるが、その反面電子伝導性が低下し、また活物質の表面の一部が絶縁体の被膜でおおわれることになる為活物質の活性が失われ利用率が急激に低下する。しかしフッ素樹脂例えばポリテトラフロオロエチレン粒子のように融点が327°Cと高いものは上記の現象が起らない為活物質の活性が失われず利用率が低下しない利点がある反面、機械的強度

— 12 —

以上のように本発明はポリエチレン粉末やポリスチレン粉末と共に延展性や粘着性のあるフッ素樹脂粉末例えばポリテトラフロオロエチレン粉末やテトラフロオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン粉末を用いることにより放電性能及び寿命性能を向上させることができる。

この場合ポリエチレン粉末とポリスチレン粉末とフッ素樹脂粉末との混合粉末を用いても良いことを確認した。なお、実施例における乾燥温度は180°Cとしたが、ポリエチレン粉末を用いる場合は80°C～300°C、ポリスチレン粉末を用いる場合は200°C～300°Cが好ましい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は結着剤の種類と添加量を変えた場合における活物質利用率を比較したものであり、第2図はポリエチレン粉末とポリテトラフロオロエチレン粉末の混合割合と極板の状態との関係を示したものである。

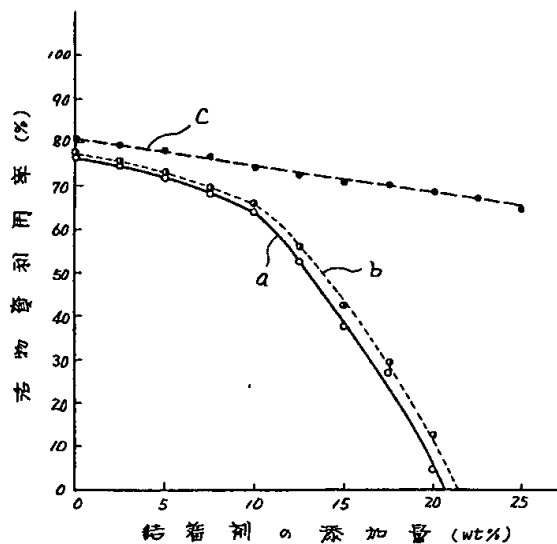
第3図は本発明による負極板を用いた電池(A)

と、従来を負極板を用いた電池(B)および(C)との3  
CA放電特性の比較図である。

代理人 弁理士 鈴木 彬



図 1



- 15 -

図 2

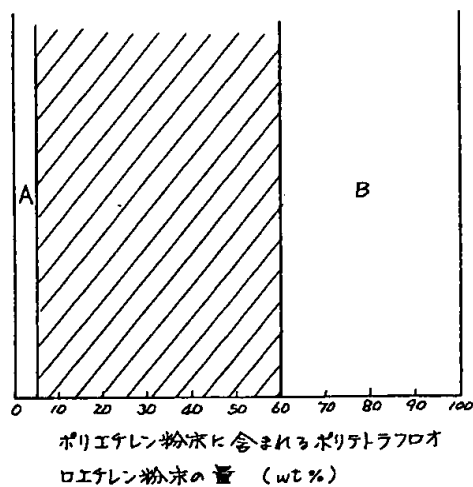


図 3

